



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 3120070 A1

51 Int. Cl. 3:  
C 08 L 27/06

C 08 K 3/04  
C 08 J 5/18  
B 28 D 7/14  
B 29 D 7/02

21 Aktenzeichen: P 31 20 070.2  
22 Anmeldetag: 20. 5. 81  
43 Offenlegungstag: 18. 3. 82

50 Unionspriorität: 32 43 31  
28.05.80 CS 3734-80

71 Anmelder:  
Výzkumný ústav gumárenské a plastikařské technologie,  
76422 Gottwaldov, CS

74 Vertreter:  
Junius, W., Dipl.-Phys. Dr., Pat.-Anw., 3000 Hannover

72 Erfinder:  
Manas, Jaroslav, Dipl.-Ing.; Sykora, Stannislav, Dipl.-Ing.;  
Zvonicek, Josef, Dipl.-Ing., Gottwaldov, CS; Lapcik,  
Svatopluk, Topolna, CS; Svoboda, Jiri, Dipl.-Ing.,  
Otrokovice, CS; Vachek, Miroslav, Dipl.-Ing., Gottwaldov,  
CS

64 a Folien aus modifiziertem Polyvinylchlorid

Die Erfindung betrifft Folien aus modifiziertem Polyvinylchlorid mit antistatischen Eigenschaften, die gegen die Einwirkung von Kohlenwasserstoff beständig und für die Testungsfähigkeit nach DIN 53532 höchstens mit 2 g/m<sup>2</sup>/Tag durchlässig sind, und das Herstellungsverfahren dieser Folien. Das Material soll zum Auskleiden von Zisternen und Behältern zur Einlagerung von Kohlenwasserstoffen vom Typ des Benzins dienen. Die Folien nach der Erfindung erfüllen die geforderten elektrischen und mechanischen Werte für den gegebenen Verwendungszweck bei entsprechender Stabilität und weisen einen Diffusionskoeffizienten von  $2 \cdot 10^{-12}$  bis  $3 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, eine Dimensionsbeständigkeit über 6 Stunden Temperaturen bei 80° C bis  $\pm 1\%$ , eine Zugfestigkeit von mindestens 12 MPa und einen maximalen elektrischen Oberflächenwiderstand von  $10^9$  Ohm auf. Die Folien werden im Walz- und Extrudierverfahren bei 180–190° C mit Stabilisierung und Abkühlung hergestellt, wobei Zug und Verformung während der Abkühlung in den Grenzen von 0,2–2,0% gehalten werden.

(31 20 070)

DE 3120070 A1

DE 3120070 A1

ORIGINAL INSPECTED

- 8 -

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Folien aus modifiziertem Polyvinylchlorid, welche 6 - 12 Gew.-% Ruß beinhalten, eine spezifische Oberfläche von 600 - 1200 m<sup>2</sup>/g mit antistatischen Eigenschaften aufweisen, gegen Einwirkung von Kohlenwasserstoffen beständig sind und für die Testungsflüssigkeit höchstens mit 2 g/m<sup>2</sup>/Tag durchlässig sind, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Diffusionskoeffizient  $2 \cdot 10^{-12} - 3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  beträgt, die Zugfestigkeit höher als 12 MPa ist, die Dimensionsstabilität bis  $\pm 1\%$  nach 6 Stunden Temperieren auf 80° C erreicht und der Höchstwert des elektrischen Oberflächenwiderstandes  $10^6$  beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung der Folie nach Punkt 1 durch Walzen oder Extrudieren, Stabilisieren und Abkühlen, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitungstemperatur 160 - 190° C beträgt, wobei Zugbeanspruchung und Verformung beim Abkühlen im Bereich von 0,2 - 2,0% gehalten werden.

PATENTANWALT  
DIPL.-PHYS. DR. WALTHER JUNIUS 3 HANNOVER

3120070

WOLFSTRASSE 24 · TELEFON (0511) 83 45 30

2

13. Mai 1981

Dr. J/R

Meine Akte: 2622

Výzkumný ústav gumárenské a plastikářské technologie,  
764 22 Gottwaldov

-----

Folien aus modifiziertem Polyvinylchlorid

-----

Die Erfindung betrifft Folien aus modifiziertem Polyvinylchlorid mit antistatischen Eigenschaften, die eine Beständigkeit gegen Einwirkung von Kohlenwasserstoffen aufweisen, und ein Verfahren zur Herstellung dieser Folien.

Von den zur Auskleidung von Zisternen und Behältern für brennbare Flüssigkeiten verwendeten Werkstoffen wird verlangt, daß ihr elektrischer Oberflächen- und Durchgangswiderstand eine verlässliche Beseitigung der elektrostatischen Aufladung sicherstellt. So wurde festgestellt, daß zur Erfüllung dieser Forderung der Wert des Oberflächenwiderstandes eines aus Kunststoff bestehenden Flächengebildes für Behälter zur Einlagerung von Kohlenwasserstoffen vom Typ des Benzins unter  $10^6$  Ohm liegen muß. Solche Werte des

- 3 -

elektrischen Widerstandes können bei Verwendung eines Zusatzes leitfähiger Füllstoffe in den Mischungen erreicht werden, also von Metallpulvern oder leitfähigen Rußtypen, wie es zum Beispiel in der CS-PS 168 286, in der GB-PS 845 871 oder in der US-PS 3 862 056 angeführt wird.

Ein Nachteil der bislang bekannten, auf übliche Weise hergestellten Folien besteht darin, daß ihre elektrischen Eigenschaften im Kontakt mit den gelagerten Kohlenwasserstoffen nicht beständig bleiben - ihr Oberflächenwiderstand steigt nach einer gewissen Zeit um 2 - 4 Größenordnungen. Im Bestreben, diesen Nachteil durch erhöhten Inhalt leitfähiger Rußtypen zu kompensieren, wird gleichzeitig die Durchlässigkeit der so hergestellten Folien erhöht, da durch erhöhten Einatz von Ruß die Diffusion von Kohlenwasserstoffen begünstigt wird. Auch die mechanischen Eigenschaften werden dadurch verschlechtert.

Es ist daher der Zweck dieser Erfindung, ein Material zu schaffen, dessen elektrischer Oberflächenwiderstand nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes unterhalb von  $10^6$  Ohm liegt, bei unverminderter Festigkeit von zumindest 12 MPa und einer Durchlässigkeit für die Testungsflüssigkeit (nach DIN 53 532) von höchstens  $2 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ .

Es wurde festgestellt, daß diese Forderungen von einer Folie erfüllt werden, deren Diffusionskoeffizient zwischen  $2 \cdot 10^{-12}$  bis  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$  liegt, bei einer Dimensionsstabi-

- 3 -

- 4 -

lität bis  $\pm 1\%$  nach 6 Stunden Temperieren bei  $80^\circ\text{C}$ , einer Zugfestigkeit über 12 MPa und einem Maximalwert des elektrischen Oberflächenwiderstandes von  $10^6\text{ Ohm}$ . Solche Folien können im Walzverfahren oder durch Extrudieren bei Verarbeitungstemperaturen von  $160 - 190^\circ\text{C}$  hergestellt werden, wobei Dehnung und Verformung während der Kühlung zwischen  $0,2 - 2,0\%$  gehalten werden.

Bei der Fertigung von Folien der geforderten Eigenschaften kann neben einer vollendeten Durchmischung der Mischung im Knetter oder in der Strangpresse ein geringes Maß an Dehnung bei dem Abziehen und Kühlen als der wichtigste Faktor bezeichnet werden. Diese Erkenntnis, auf welcher die vorliegende Erfindung beruht, wird mit der nachfolgenden Tabelle aufgezeigt, wo die Werte des Oberflächenwiderstandes und der Dehnung von Folien aus Polyvinylchlorid mit 10% Ruß zusammengestellt sind

| Dehnung, % | Oberflächenwiderstand, Ohm |
|------------|----------------------------|
| 0          | $2 \cdot 10^4$             |
| 5          | $6 \cdot 10^4$             |
| 10         | $1,5 \cdot 10^5$           |
| 15         | $1 \cdot 10^6$             |
| 20         | $1 \cdot 10^6$             |

Für die praktische Verwendung werden die erfindungsgemäß hergestellten Folien mit Vorteil in herkömmlicher Weise zwischen Walzen, bzw. auch durch gleichzeitiges Extrudieren, mit weiteren Schichten verstärkt. Die Schichtfolien können zur Auskleidung von Behältern und zu ähnlichen Zwecken, z.3. auch durch Einlegen eines Gitters, verstärkt werden.

- 4 - 5.

Die Grundlagen der Erfindung werden mit folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Mischung A (in Gewichtsteilen):

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Polyvinylchlorid                | 50,3 |
| Diäthylphthalat                 | 13,0 |
| Butandiol- und Adipinsäureester | 14,0 |
| Butadienakrylnitrilkautschuk    | 10,0 |
| Bariumkadmiumstabilisator       | 4,8  |
| Montansäureester                | 0,7  |
| Ruß                             | 8,0  |

Mischung B (in Gewichtsteilen):

|   |      |
|---|------|
| Internplastiziertes Polyvinylchlorid<br>(Mischpolymerisat von Butandiol- und<br>Adipinsäureester) | 64,3 |
| Diäthylphthalat   | 12,0 |
| Butadienakrylnitrilkautschuk  | 10,0 |
| Bariumkadmiumstabilisator   | 4,0  |
| Montansäureester  | 0,7  |
| Ruß   | 8,0  |

Beispiel 1

Mischung A bzw. B wird im Fluidmischer vorgemischt, plastiziert und in der Planetmaschine homogenisiert, wonach durch Extrudieren über ein flaches Mundstück (Temperatur der Schmelze am Austritt vom Mundstück 160 - 200° C) aus beiden Mischungen eine Folie hergestellt wird. Die extrudierten Folien werden über Kalibrier- und Abzugswalzen geführt, wobei zu Temperaturen der plastischen Ver-

- 5 - 6 .

formung des Materials die Beanspruchung der Folie nicht eine über 2% hinausgehende Verformung herbeiführen darf. Die aus der Mischung A und B hergestellten Folien besitzen folgende Eigenschaften:

Durchlässigkeit für die Testungsflüssigkeit max. 2 g/m<sup>2</sup>/Tag  
bei 20° C nach 90 Tagen

|                                    |                          |
|------------------------------------|--------------------------|
| Elektrischer Oberflächenwiderstand | max. 10 <sup>5</sup> Ohm |
| Zugfestigkeit                      | min. 13 MPa              |
| Dehnbarkeit                        | min. 250%                |
| Schweißnahtfestigkeit              | min. 65 %                |

#### Beispiel 2

Nach Rezeptur A und B werden im Fluidmischer die Mischungen hergestellt, zu Granulat verarbeitet und aus diesem bei gleichen Temperaturen wie in Beispiel 1 Folien hergestellt. Die Eigenschaften der in dieser Weise hergestellten Folien sind mit den im Beispiel 1 genannten identisch.

#### Beispiel 3

Im Fluidmischer oder einem anderen wirkungskräftigen Mischer werden Pulvermischungen A und B zubereitet. Die Mischungen werden in einem unter Druck oder kontinuierlich arbeitendem Kneter plastiziert und homogenisiert, bei Temperaturen von 140 - 175° C, und auf einer Walzanlage werden Folien in der Dicke von 0,35 - 0,45 mm hergestellt. Diese Folien werden bei einer Temperatur von 180 - 200° C auf einer Schweißmaschine zu einem Schichtstoff verarbeitet, wobei die Beanspruchung auch hier wieder eine nicht über 2% hinausgehende Verformung verursachen darf.

Die hergestellten Folien zeigen ähnliche Eigenschaften, wie unter Beispiel 1 genannt, auf .

- 6 -

BLANK PAGE